

Аддитивный метод расчета констант распределения в описании и прогнозировании экстракции органических неэлектролитов циклического строения

Зайдель А.В.¹, Лецев С.М.¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск

E-mail: chem_bsu@mail.ru

Принцип аддитивности энергии Гиббса распределения эффективно применяется для описания и прогнозирования экстракции веществ простого строения в различных экстракционных системах. Однако в литературе практически отсутствуют сведения об аддитивных методах расчета констант распределения циклических соединений. Вместе с тем огромное число промышленно важных и биологически активных веществ представлено именно неэлектролитами циклического строения.

Мы попытались установить основные закономерности изменения констант распределения органических неэлектролитов при образовании циклических структур в системе *n*-октан – вода. Именно эта экстракционная система наиболее «чувствительна» по отношению к эффектам внутримолекулярных взаимодействий, возникающих как при сближении функциональных групп в молекуле вещества, так и при образовании циклов.

Нами были экспериментально определены константы распределения 60 соединений циклического строения (циклоалканы, кетоны, амины, производное адамантаны и др.). В подавляющем большинстве случаев экстракция циклоалканов и их производных, а также насыщенных гетероциклов разнообразного строения с одним гетероатомом может быть адекватно описана на основании принципа аддитивности энергии Гиббса распределения с использованием инкрементов атомов водорода углеводородного радикала и инкрементов гетероатомов по уравнению:

$$\log P_{\text{расч}} = nI_{\text{H}} + mI_{\text{f}}$$

где *n* – число атомов водорода, связанных с атомами углерода, *I_H* – инкремент атома водорода алифатической углеводородной цепи, *m* – число гетероатомов в цикле, *I_f* – инкремент гетероатома. При этом, отклонение экспериментальной от рассчитанной константы распределения ($\Delta \lg P$) не превышает $0,05 \div 0,1$.

Интересно, что для конденсированных ароматических углеводородов и бензопроизводных гетероциклов добавление дополнительного конденсированного кольца к молекуле в среднем приводит к росту $\lg P$ на 1,3 единицы.

Для подавляющего большинства насыщенных и ненасыщенных гетероциклов с несколькими гетероатомами характерны, как правило, очень высокие $\Delta \lg P$ и в значительной степени зависящие как от размера цикла, так и от числа и природы гетероатома. Так, 1-метил-5-этилтетразол и 2-метил-5-этилтетразол различаются всего лишь по положению одной метильной группы. В то же время константа распределения первого из них более чем на два порядка ниже, чем у второго. Вместе с тем для бензодиоксана отмечено существенно отрицательное $\Delta \lg P$, обусловленное описанным в литературе отрицательным *орто*-эффектом.